



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 49 419 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 J 131/02**  
C 09 J 131/04  
C 08 K 3/10

⑲ Aktenzeichen: 196 49 419.2  
⑳ Anmeldetag: 28. 11. 96  
㉔ Offenlegungstag: 4. 6. 98

DE 196 49 419 A 1

⑦1 Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE  
⑦4 Vertreter:  
Rimböck, K., Dr., 81737 München

⑦2 Erfinder:  
Schilling, Bernd, Dr., 84489 Burghausen, DE; Höfler,  
Heinz, 84489 Burghausen, DE; Köhler, Thomas, Dr.,  
84556 Kastl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe

⑤1 Gegenstand der Erfindung sind verfärbungsarme, was-  
serfeste Holzklebstoffe auf der Basis einer wäßrigen, Po-  
lyvinylalkohol-stabilisierten Polyvinylester-Dispersion  
mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-% und Här-  
tungsmittel, welche 0,5 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht der Dispersion, eines oder mehrerer Po-  
lyvinylalkohole mit einer Höppler-Viskosität von 2,0 bis  
6,0 mPas (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung) enthal-  
ten.

DE 196 49 419 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe und Verfahren zu deren Herstellung.

Unter wasserfesten Holzklebstoffen werden im allgemeinen Klebemittel verstanden, welche kalt- bzw. heißwasserfeste Verklebungen bilden, die der Beanspruchungsgruppe D3 bzw. D4 der DIN-Norm EN 204 genügen. Üblicherweise bestehen diese aus wäßrigen Dispersionen von Polyvinylalkohol-stabilisierten Vinylester-Polymerisaten, welche zusätzliche noch Härtungsmittel enthalten.

Aus der DE-A 15 94 194 (GB-A 1133076) sind beispielsweise Klebemittel auf der Basis von wäßrigen, Polyvinylalkohol-stabilisierten Dispersionen von Vinylacetathomo- und -copolymerisaten bekannt, welche als Härtungszusatz wasserlösliche Metallsalze enthalten.

Die DE-A 22 61 402 (GB-A 1440337) betrifft eine analoge Klebemittel-Zusammensetzung auf der Basis einer wäßrigen Polyvinylalkohol-stabilisierten Polyvinylester-Dispersion mit Metallsalz-Härtungsmittel, wobei zur Verbesserung der Lagerstabilität der Zusatz von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat gelehrt wird.

Aus der DE-A 26 20 738 (US-A 4118357) sind heißwasserfeste Holzklebemittel auf der Basis von vorvernetzten Polyvinylestern bekannt, welche auf teilverseiftem Polyvinylalkohol aufgepfropft sind, und wasserlösliche Säuren oder Metallsalze als Härtungsmittel enthalten.

Die EP-A 433957 (US-A 5296532) lehrt, derartige Klebemittel zu verbessern, indem als vorvernetzter Polyvinylester ein, durch Copolymerisation entsprechender Comonomere, hydrophob modifizierter Polyvinylester eingesetzt wird.

Nachteilig bei den genannten Holzklebemittel ist, daß die damit hergestellten Verklebungen gelegentlich zur Verfärbung neigen. In der Praxis tritt dieses Phänomen vor allem bei der Verklebung von Hölzern mit hohem Harzanteil auf, beispielsweise bei der Verklebung von Kiefernholzern aus Gebieten mit starken Klimaschwankungen wie Sibirien; und auch bei der Verklebung von Furnierholzern mit stark reduzierten Schichtdicken, beispielsweise Ahornfurnier.

Das Phänomen der Verfärbung tritt auch bei Hölzern auf, deren Holzinhaltsstoffe von der chemischen Struktur her so aufgebaut sind, daß sie unter der sauren Katalyse des Härter-salzes farbige "konjugierte" Polyen- oder Polyin- und/oder "konjugierte" polyaromatische oder polyheteroaromatische Ringsysteme ausbilden können. Gegebenenfalls sind auch Farbkomplexe mit den häufig in Härter-salzen verwendeten Aluminiumionen möglich. Als besonders problematisches Holz, welches sich unter der sauren Aluminiumsalzkatalyse verfärben kann; sei hier Kirschbaumholz erwähnt.

Es bestand daher die Aufgabe, wasserfeste Holzklebemittel auf der Basis von wäßrigen Dispersionen von Polyvinylalkohol-stabilisierten Polyvinylestern und Härtungsmittel zur Verfügung zu stellen, deren Verklebungen geringere Verfärbung zeigen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zusatz von sehr niederviskosen Polyvinylalkoholen wasserfeste Klebemittel zu gänglich werden, mit denen Verklebungen erhältlich sind, die keine oder deutlich reduzierte Verfärbung zeigen.

Gegenstand der Erfindung sind verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe auf der Basis einer wäßrigen, Polyvinylalkoholstabilisierten Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-% und Härtungsmittel, welche 0.5 bis 7.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit einer Höppler-Viskosität von 2.0 bis 6.0 mPa · s (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung) enthalten.

Bevorzugte Polyvinylester sind Vinylacetat-Homopolymerisate und Vinylacetat-Copolymerisate.

Die Vinylacetat-Copolymerisate können gegebenenfalls 1.0 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe der Vinylester von Monocarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen, der Vinylaromaten wie Styrol, der Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, der (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, und der ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureester bzw. deren Derivate enthalten. Gegebenenfalls können alpha-Olefine wie Ethylen, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, enthalten sein.

Beispiele für Vinylester sind Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten, tertiären Monocarbonsäuren mit bis zu 10 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9® oder VeoVa10®. Geeignete (Meth)acrylsäureester sind Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Beispiele für ungesättigte Dicarbonsäureester bzw. deren Derivate sind Diisopropylfumarat, die Dimethyl-, Methyl-t-butyl-, Di-n-butyl-, Di-t-Butyl- und Diethylester der Maleinsäure bzw. Fumarsäure, und Maleinsäureanhydrid.

Gegebenenfalls enthalten die Vinylacetat-Homo- oder Copolymerisate noch vorzugsweise 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomergemisches, Hilfsmonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure; aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamide, vorzugsweise Acrylamid; aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure; und/oder aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat.

Als Hilfsmonomere geeignet sind auch vernetzend wirkende Comonomere, beispielsweise Acrylainidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMAA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate; Alkylether, wie der Isobutoxyether, oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats.

Bevorzugte Polyvinylester sind Vinylacetat-Homopolymerisate, Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisate mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%; Vinylacetat-Copolymerisate mit Vinylestern von C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylcarbonsäuren und einem Vinylacetat-Gehalt von 35 bis 90 Gew.-%, beispielsweise Vinylacetat-VeoVa9®-Copolymerisate, Vinylacetat-VeoVa10®-Copolymerisate, Vinylacetat-Vinylaurat-VeoVa9®(VeoVa10®)-Copolymerisate. Bevorzugt sind auch Vinylacetat-Homopolymerisate und Vinylacetat-Copolymerisate der eben beschriebenen Zusammensetzungen, welche noch 0.05 bis 5.0 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe N-Methylolacrylamid, N-(Isobutoxymethyl)-Acrylamid, Divinyladipat oder Triallylcyanurat enthalten. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Polymerisate.

Geeignete niederviskose Polyvinylalkohole sind teilverseifte oder vollverseifte Vinylalkohol-Homo- oder Copolymerisate mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 100 Mol-% und mit einer Viskosität von 2 bis 6 mPa · s (4%ige wäßrige Lösung; DIN 53 015, Methode nach Höppler). Bevorzugte Vinylalkohol-Copolymerisate sind solche mit 0.5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats 1-Methylvinylalkohol-Einheiten und einem Hydrolysegrad des Vinylalko-

hol-Copolymerisats von 85 bis 100 Mol-%.

Die genannten Vinylalkohol-Homo- und -Copolymerisate sind im Handel erhältlich bzw., in dem Fachmann bekannter Art und Weise, durch Hydrolyse oder Alkoholyse der entsprechenden Vinylacetat-Homo- und -Copolymerisate zugänglich.

Vorzugsweise enthalten die verfärbungsresistenten Holzklebemittel 2 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, des niederviskosen Polyvinylalkohols. Zur Gewährleistung einer Wasserfestigkeit gemäß D3-Klassifizierung empfiehlt es sich 3 bis 5 Gew.-% des niederviskosen Polyvinylalkohols einzusetzen.

Geeignete Härtungsmittel sind dem Fachmann bekannt. Beispiele hierfür sind Salze von Al(III) wie Aluminiumnitrat oder Aluminiumchlorid, Cr(III) wie Chromnitrat und Zn(IV) wie Zirkonoxchlorid. Bevorzugt werden die Salze von Al(III), insbesondere Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid. Die Härtungsmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, eingesetzt.

Eine weitere Verbesserung der Verfärbungsresistenz wird durch Zusatz von Komplexbildnern zur Klebstoffdispersion erhalten. Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilessigsäure, Natriumfluorid oder auch Phosphorsäure sowie deren Derivate. Im allgemeinen wird der Komplexbildner in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Holzklebemittel kann so vorgegangen werden, daß die entsprechende Menge an niederviskosem Polyvinylalkohol der Polyvinylester-Dispersion zusammen mit dem Härtungsmittel und gegebenenfalls dem Komplexbildner zugemischt wird. Mit dieser Vorgehensweise können in einfacher Weise die bisher bekannten Holzklebemittel auf Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Polyvinylester-Dispersionen, beispielsweise solche gemäß dem vorher diskutierten Stand der Technik, unter Erhalt verfärbungsresistenter Holzklebemittel modifiziert werden. Alternativ dazu können die Polyvinylester auch in Gegenwart des niederviskosen Polyvinylalkohols in wäßriger Dispersion nach üblichen Verfahrensweisen der radikalischen, wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert werden.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 40°C bis 80°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium- und Kaliumpersulfat, Alkylhydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, und Wasserstoffperoxid. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Formaldehydsulfoxylat-Salze, Natriumbisulfit oder Ascorbinsäure.

Der niederviskose Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 2 bis 6 mPa · s kann dabei allein, oder im Gemisch mit Polyvinylalkohol, mit einer für die Verwendung als Schutzkolloid typischen Spezifikation (Hydrolysegrad 60 bis 100 Mol-%, Höppler-Viskosität 10 bis 70 mPa · s), eingesetzt werden. Üblicherweise beträgt der bei der Polymerisation eingesetzte Anteil an Schutzkolloid 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomerenphase. Bei der Verwendung hoher Mengen an Schutzkolloid empfiehlt sich daher der Einsatz des niederviskosen Polyvinylalkohols im Gemisch mit Polyvinylalkohol der genannt-

ten für Schutzkolloide typischen Spezifikation.

Der Feststoffgehalt der bei dieser Vorgehensweise erhältlichen wäßrigen Dispersionen beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-%.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiel 1

5 g eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 95 Mol-% und einer Höppler-Viskosität von 3 mPa · s wurden in 7 g Wasser gelöst und zu 100 g einer wäßrigen Dispersion (Festgehalt: 52%) eines mit teilverseiftem Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88 Mol-%; Höppler-Viskosität 18 mPa · s) stabilisiertem Vinylacetat-N-Methylolacrylamid-Copolymeren zugegeben und 2 Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend wurden 2,5 g Aluminiumchlorid-Hexahydrat als Härter zugegeben.

Die Klebefestigkeit wurde nach DIN EN 204/205 bestimmt und ergab einen D3-Wert von 2,3 N/mm<sup>2</sup>.

Zur Testung des Verfärbungsverhaltens wurde die Zusammensetzung auf Ahornfurnier aufgetragen und die Verfärbung nach einwöchiger Lagerung visuell beurteilt: Es wurde keine Verfärbung des Klebefilms festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Zu 100 g einer wäßrigen Dispersion (Festgehalt: 52%) eines mit teilverseiftem Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 87 Mol-%; Höppler-Viskosität 18 mPa · s stabilisiertem Vinylacetat-N-Methylolacrylamid-Copolymeren wurden 2,5 g Aluminiumchlorid-Hexahydrat als Härter zugegeben.

Die Klebefestigkeit wurde nach DIN EN 204/205 bestimmt und ergab einen D3-Wert von 3,5 N/mm<sup>2</sup>.

Zur Testung des Verfärbungsverhaltens wurde die Zusammensetzung auf Ahornfurnier aufgetragen und die Verfärbung nach einwöchiger Lagerung visuell beurteilt: Es wurde eine Rotverfärbung des Klebefilms festgestellt.

#### Testmethoden

##### Klebefestigkeit nach DIN EN 204/205:

Die Probekörper wurden gemäß DIN EN 205 hergestellt. Hierzu wurden jeweils zwei je 5 mm dicke, 130 mm breite und 600 mm lange Buchenholzplatten mit der zu testenden Klebemittel-Dispersion unter gleichmäßig über die Klebefläche verteilt Druck miteinander verklebt, die verklebten Platten in jeweils 150 mm lange Prüfkörper aufgeteilt und gemäß DIN EN 204 gelagert. Für die Prüfung zur Zuordnung in die Beanspruchungsgruppe D3 wurden die Probekörper nach der Verleimung 7 Tage bei Normalklima (23°C, 65% Luftfeuchtigkeit) und anschließend 4 Tage in 23°C kaltem Wasser gelagert.

Nach der Lagerung wurde die Klebefestigkeit im Zug-Scher-Versuch ermittelt, wobei mit einer Zugprüfmaschine mit 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit die verklebten Prüfkörper auseinandergezogen und bis zum Bruch belastet wurden. Beim Bruch wurde die dabei auftretende Maximalkraft  $F_{\text{Max}}$  ermittelt. Die Klebefestigkeit  $T$  errechnet sich gemäß DIN EN 205 aus  $T = F_{\text{Max}}/A$ , wobei  $A$  die geklebte Prüffläche in mm<sup>2</sup> ist.

#### Patentansprüche

1. Verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe auf der Basis einer wäßrigen, Polyvinylalkohol-stabilisierten Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-% und Härtungsmittel, da-

- durch gekennzeichnet, daß die Dispersion 0.5 bis 7.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit einer Höppler-Viskosität von 2.0 bis 6.0 mPa · s (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung) enthält. 5
2. Verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyvinylester-Dispersion eine Dispersion von Vinylacetat-Homopolymerisaten oder Vinylacetat-Copolymerisaten enthalten ist. 10
3. Verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 2 bis 7.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, teilverseifte oder vollverseifte Vinylalkohol-Homo- oder Copolymerisate mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 100 Mol-% und mit einer Höppler-Viskosität von 2 bis 6 mPa · s (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung) enthalten sind. 15
4. Verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Härtungsmittel 0.5 bis 7.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, Al(III)-Salz, insbesondere Aluminiumnitrat oder Aluminiumchlorid, enthalten sind. 20
5. Verfärbungsarme, wasserfeste Holzklebstoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Komponente Komplexbildner aus der Gruppe Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilessigsäure, Natriumfluorid, Phosphorsäure und deren Derivate enthalten sind. 25 30
6. Verfahren zur Herstellung der verfärbungsarmen, wasserfesten Holzklebstoffe aus Anspruch 1 bis 5, durch Zugabe von Härtungsmittel und eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit einer Höppler-Viskosität von 2.0 bis 6.0 mPa · s (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung) zu einer Polyvinylester-Dispersion. 35
7. Verfahren zur Herstellung der verfärbungsarmen, wasserfesten Holzklebstoffe aus Anspruch 1 bis 5, durch Polymerisation der Polyvinylester in Gegenwart von Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 2.0 bis 6.0 mPa · s (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung) und Zugabe von Härtungsmittel in die dabei erhaltene Dispersion. 40
8. Verfahren zur Herstellung von verfärbungsarmen und wasserfesten Holzverklebungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Klebemittel eine Polyvinylalkohol-stabilisierte Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-%, enthaltend Här- 45 tungsmittel und 0.5 bis 7.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit einer Höppler-Viskosität von 2.0 bis 6.0 mPa · s (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung), verwendet wird. 50